

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000185

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0401918  
Filing date: 24 February 2004 (24.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 01 April 2005 (01.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 07 FEV. 2005

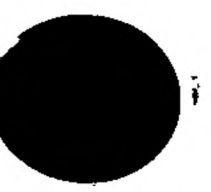
Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, stylized oval loop.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE <b>24 FEV. 2004</b> LIEU <b>99</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0401918</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>24 FEV. 2004</b>		Réservé à l'INPI 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) FB/BD			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDÉ DE FABRICATION DE BIOCARBURANTS ; TRANSFORMATION DE TRIGLYCÉRIDES EN DEUX FAMILLES DE BIOCARBURANTS : MONOESTERS D'ACIDES GRAS ET ÉTHERS SOLUBLES DU GLYCÉROL			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>24 FEV. 2004</b> LIEU <b>99</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <b>0401918</b>	DB 540 @ W / 010801
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		FB/BD	
<b>6 MANDATAIRE</b> <i>(s'il y a lieu)</i>		[REDACTED]	
Nom		NGUYEN	
Prénom		Jean-Paul	
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92 8 5 2 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Jean-Paul NGUYEN Directeur Adjoint - Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  L. MARIELLO	



L'invention concerne un procédé de fabrication de biocarburants à partir de triglycérides conduisant à un mélange de monoesters d'acides gras et de dérivés solubles du glycérol, à savoir des éthers de glycérol.

5 On désigne par "biocarburants" des carburants ou des constituants pour carburants constitués de (ou comprenant) un ou plusieurs produits, notamment des produits oxygénés, ayant une origine naturelle. On désigne plus particulière-  
ment par "Biodiesel" un carburant ou un constituant de carburant pour moteurs Diesel constitué de (ou comprenant) au moins un ester alkylique d'acide gras d'origine naturelle, tel qu'un mélange d'esters méthyliques d'huile végétale (colza,  
10 tournesol, etc.)

Le développement massif prévisible du Biodiesel va entraîner la production d'une quantité de glycérol équivalente à environ 10 % en masse du Biodiesel produit. A titre d'exemple, l'augmentation de la production de Biodiesel de 1 million de tonnes/an en Europe entraînerait une production associée d'environ  
15 100 000 t/an de glycérol soit environ 50 % du marché du glycérol en Europe. Les secteurs d'applications connus pour le glycérol ne suffisant pas à absorber de telles quantités, il est opportun de rechercher de nouvelles applications pour utiliser cette surproduction. Compte tenu des quantités de glycérol prévisibles, il ne peut s'agir que de produits à forts tonnages.

20 Une des solutions à ce problème consiste à utiliser le glycérol comme base pour carburant. Le glycérol étant intrinsèquement insoluble dans les hydrocarbures, il est nécessaire de le convertir en un(des) produit(s) soluble(s) dans un(des) carburant(s).

25 Parmi les voies connues pour obtenir des composés solubles dans les hydrocarbures, on peut citer la transformation du glycérol en éthers, notamment en un mélange de mono-, di- et tri-tertiobutyl éthers. Cette opération s'effectue par réaction du glycérol avec de l'isobutène généralement en présence d'un catalyseur acide selon diverses procédures bien connues de l'homme du métier (voir par exemple le brevet US-A-1 968 033). On sait préparer de la sorte des  
30 compositions solubles dans les hydrocarbures (voir par exemple les brevets US-A-2 841 479, US-A-2 184 956, US-A-5 476 971 et US-A-5 731 476)

Dans ce cas, la chimie invoquée impose de disposer de glycérol répondant à certaines exigences en terme de qualité et de pureté. Il est impératif que le

glycérol soit neutre, qu'il ne contienne aucun sel ou composé minéral ou métallique et que sa teneur en eau soit très faible.

Or le glycérol brut obtenu à partir des procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel ne répond pas à ces exigences. En effet, les procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel font appel à des catalyseurs homogènes généralement basiques, par exemple la soude, la potasse, les alcoolates de sodium ou de potassium, tels que le méthylate de sodium. Ces catalyseurs, après réaction de transestérification du triglycéride en ester méthylique par le méthanol par exemple, se retrouvent à la fois dans l'ester, généralement sous forme de savons/carboxylates métalliques, par exemple de sodium, et aussi dans le glycérol co-produit sous la forme d'alcoolate par exemple de sodium ou de potassium. Dans tous les cas, lorsque la réaction de transestérification est catalysée par un catalyseur homogène, le glycérol obtenu contient du catalyseur ou le plus souvent un composé issu du catalyseur, par exemple du glycérate de sodium ou de potassium. Dans de nombreux cas, le glycérol contient également de l'eau dans des proportions pouvant aller de quelques % à par exemple 35 % selon le procédé utilisé.

Le glycérol brut ainsi obtenu à partir des procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel ne peut pas être directement utilisé pour être chimiquement modifié par une oléfine telle que l'isobutène pour conduire à des mélanges d'éthers, car cette réaction exige un glycérol neutre donc exempt d'alcoolate. De plus, la présence d'eau est défavorable au bon déroulement de cette réaction.

Ainsi, dans le brevet US-A-6 015 440, il est précisé par exemple que le glycérol issu d'une unité de fabrication de Biodiesel fonctionnant par catalyse homogène devait être neutralisé au moyen de résines cationiques fortes préalablement à l'étape d'éthérification par de l'isobutène.

Si le glycérol contenant du catalyseur ou des composés issus du catalyseur est neutralisé par un acide tel par exemple que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, le glycérol neutre contiendra des sels tels par exemple que des chlorures de sodium ou de potassium ou des sulfates de sodium ou de potassium. Dans ce cas, un traitement pour les éliminer devra être intercalé entre cette étape et l'étape ultime d'incorporation du dérivé éther de glycérol dans le carburant. Ce traitement consiste généralement en une distillation du produit préparé, qui est coûteuse en investissement et en énergie.

Il existe un moyen d'obtenir du glycérol neutre et exempt de sel ou d'eau. Il consiste à utiliser un catalyseur hétérogène, selon le procédé décrit par exemple dans le brevet FR-B-2 752 242.

5 Ainsi, l'invention fournit un procédé de fabrication d'une composition utilisable comme carburant ou comme constituant de carburant à partir d'au moins un triglycéride formé entre au moins un acide gras et le glycérol, ledit procédé comprenant :

- 10 - au moins une étape de transestérification dans laquelle on fait réagir par catalyse hétérogène ledit triglycéride avec au moins un monoalcool primaire choisi parmi le méthanol et l'éthanol, pour donner, d'une part, au moins un ester méthylique et/ou éthylique du ou des acide(s) gras du (ou des) triglycéride(s) de départ et, d'autre part, du glycérol, ces produits étant exempts de sous-produits ; et
- 15 - une étape d'éthérification dans laquelle on fait réagir le glycérol avec au moins un hydrocarbure oléfinique de 4 à 12 atomes de carbone.

Deux types de catalyse sont envisageables pour réaliser la transestérification d'une huile végétale en esters méthyliques (ou éthyliques) à partir de catalyseurs hétérogènes : une catalyse en réacteur batch ou une catalyse en continu en utilisant le principe du lit fixe.

20 Si l'on choisit par exemple de travailler en continu en lit fixe, on peut utiliser avantageusement comme catalyseur un aluminat de zinc de type spinelle répondant à la formule  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4, x \text{ZnO}, y \text{Al}_2\text{O}_3$  (x et y étant compris chacun entre 0 et 2) ou tout autre catalyseur solide fonctionnant en mode hétérogène.

25 A titre d'exemple, le catalyseur peut se présenter sous la forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 3 mm et est conditionné dans un tube permettant de fonctionner en lit fixe. Le diamètre du réacteur doit être adapté à la production horaire voulue, le tout pouvant être chauffé et résister à la pression. Avec ce type de catalyseur, on peut opérer par exemple de la manière suivante, en une ou plusieurs étapes. On illustre le cas de la préparation des esters

30 méthyliques.

On introduit de l'huile végétale et du méthanol en courant ascendant dans un réacteur préchauffé à une température pouvant être comprise entre 170 et 250 °C et de préférence entre 190 et 210 °C, à des pressions de fonctionnement comprises entre 3 et 6 MPa, avec une VVH (volume d'huile/ volume de catalyseur/



heure) de 0,3/1 à 3/1 et de préférence de 0,4/1 à 2/1, et avec un rapport en poids alcool/huile variant de 2/1 à 0,1/1. En sortie de ce réacteur, une élimination partielle du méthanol en excès est obtenue par détente, ce qui permet d'éliminer le glycérol formé par simple décantation statique. La conversion en esters méthyliques obtenue est comprise par exemple entre 85 et 97 %.

On peut si on le désire poursuivre la réaction dans un second réacteur. La deuxième étape de catalyse est alors réalisée dans les mêmes plages de conditions opératoires que celles décrites précédemment, ce qui permet d'atteindre une conversion élevée en esters méthyliques, par exemple de 97,5 à 99,5 %. Ces derniers répondant ainsi aux spécifications demandées aux esters carburants. En sortie de ce second réacteur, l'excès de méthanol est totalement éliminé par distillation et une deuxième fraction de glycérol est obtenue par décantation. Elle est mélangée au glycérol de première étape et ce mélange est traité dans un appareil à distiller pour être totalement débarrassé du méthanol.

On peut encore poursuivre cette opération à une température de 100 à 200 °C, de préférence de 140 à 160 °C et à une pression de la pression atmosphérique à 5 mm Hg, de préférence de 15 à 5 mmHg, de manière à éliminer les composés de la famille des éthers méthyliques de glycérol présents jusqu'à une teneur inférieure à par exemple 0,6 % poids.

Si l'on ne dépasse pas 210 °C lors de l'étape (ou des étapes) de catalyse, on obtient généralement un ester de même couleur que l'huile de départ et un glycérol incolore.

Dans ce cas, le catalyseur ne se retrouve ni dans l'ester ni dans le glycérol. Aucune opération de neutralisation ni de lavage n'est requise pour éliminer le catalyseur ou un composé issu du catalyseur. Le glycérol ainsi obtenu présente une pureté au moins égale à 98 %. Il ne contient pas de métaux, pas de sels de neutralisation et sa concentration en eau est limitée par celles des produits de départ utilisés lors de la fabrication du Biodiesel, c'est-à-dire l'huile et le monoalcool.

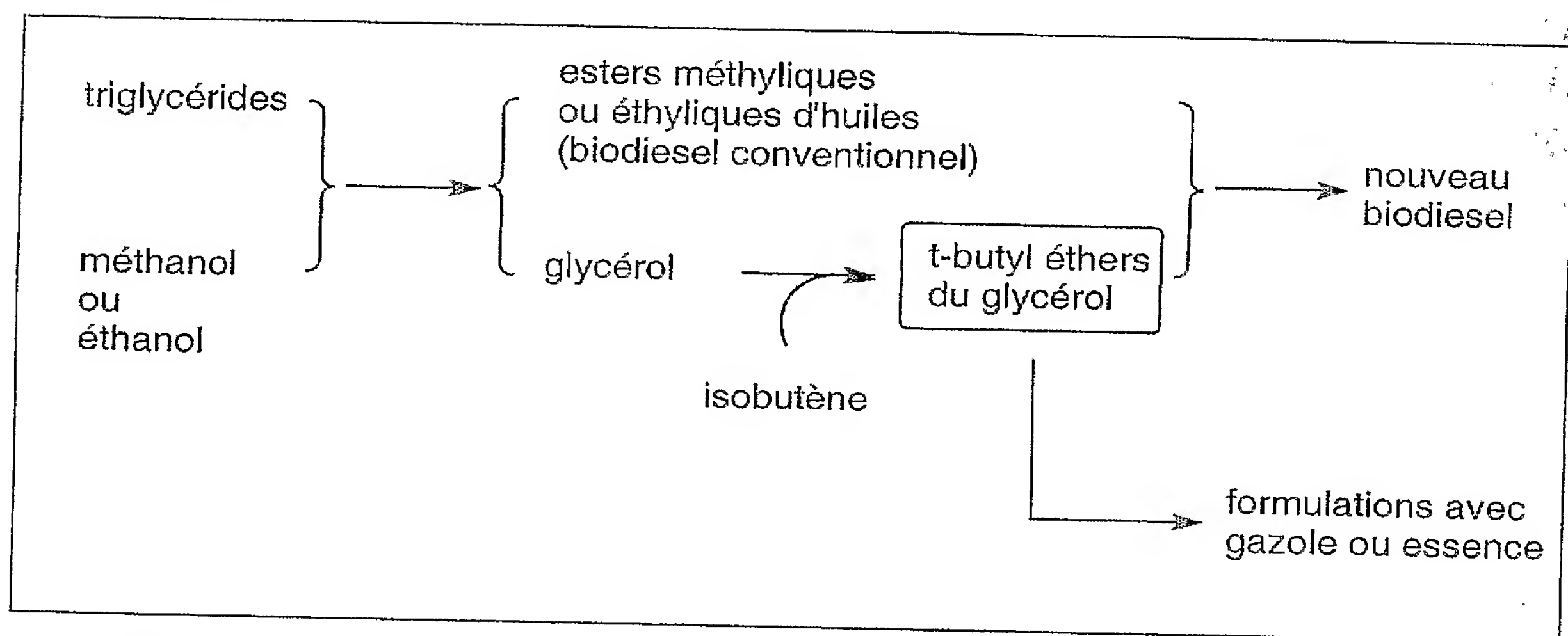
Le glycérol obtenu peut être utilisé directement dans une réaction d'éthérification avec de l'isobutène en présence d'un catalyseur acide selon une technologie bien connue de l'homme du métier, et ce sans traitement préalable de ce glycérol. Cette réaction est décrite par exemple dans le brevet US-A-1 968 033.

A noter qu'au cours de l'éthérification, on peut faire évoluer la composition du mélange obtenu, soit en modifiant le rapport glycérol/oléfine (par exemple isobutène), soit en jouant sur le temps de séjour du mélange sur le catalyseur.

Le dérivé du glycérol soluble dans les hydrocarbures ainsi obtenu (l'éther de glycérol) pourra être incorporé dans un carburant de type gazole, Biodiesel ou essence.

Ainsi, les éthers de glycérol peuvent être introduits dans les carburants diesel à une concentration telle qu'ils sont solubles dans lesdits carburants. On utilise alors selon les cas des proportions de 1 à 40 % en volume, le plus souvent de 1 à 20 % en volume. La concentration des éthers de glycérol dans les essences peut aller par exemple jusqu'à 50 % en volume.

Sur l'exemple dans lequel le dérivé du glycérol est un mélange de tertiobutyl éthers de glycérol, le procédé de l'invention peut être représenté par le schéma suivant :



Le nouveau Biodiesel ainsi obtenu peut, pour sa part, être utilisé pur ou en mélange dans du gazole et le mélange de tertiobutyl éthers de glycérol obtenu peut être incorporé dans un gazole seul ou dans un gazole contenant déjà du Biodiesel ou encore dans un carburant de type essence.

Si par exemple la totalité du glycérol obtenu par transestérification d'une huile de colza par le méthanol est éthérifié par de l'isobutène pour obtenir un mélange de mono-, di- et tri-tertobutyl éthers dont la composition moyenne est équivalente à un di tertobutyl éther et si la totalité de ce mélange d'éthers est incorporé à la totalité de l'ester méthylique de l'huile de colza obtenu, on obtient un

nouveau Biodiesel dont la composition est proche de 82 % en masse d'ester méthylique de l'huile de colza et 18 % en masse d'un mélange de tertiobutyl éthers de glycérol. Ce nouveau Biodiesel peut être utilisé tel quel dans un moteur diesel ou en mélange en toutes proportions avec du gazole et ou un ester carburant Biodiesel conventionnel. Dans ce schéma, la totalité du triglycéride initial est utilisée comme carburant.

Les éthers de glycérol obtenus par le procédé de fabrication selon l'invention peuvent encore trouver d'autres applications, par exemple comme solvants, tensioactifs ou co-tensioactifs.

10 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

### Exemple 1

Une huile de colza est transestérifiée par du méthanol selon un procédé mettant en œuvre un catalyseur hétérogène tel que celui décrit dans le brevet français FR-B-2 752 242.

15 Dans un réacteur à lit fixe chauffé à 200 °C et contenant 70 ml d'extrudés constitués d'aluminate de zinc, on introduit en courant ascendant, par l'intermédiaire de pompes doseuses, 35 ml d'huile de colza et 40 ml de méthanol absolu par heure. La pression dans l'appareillage est maintenue entre 5 et 6 MPa. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé de façon à ce que la majorité du glycérol  
20 formé soit éliminée par décantation.

La fraction surnageante des esters fabriqués contenant environ 94 % en poids d'esters méthyliques est soumise à une seconde étape de catalyse dans des conditions opératoires identiques. Le produit résultant de cette deuxième étape de catalyse est débarrassé totalement de l'excès de méthanol qu'il contient  
25 par une étape de distillation. Une deuxième fraction minoritaire de glycérol est obtenue par décantation et est mélangée avec celle obtenue à l'issue de la première étape de catalyse.

Le glycérol est ensuite traité sous vide pour éliminer les traces de méthanol.

30 Le glycérol obtenu sera utilisé sans traitement complémentaire dans les exemples qui suivent.

### Exemples 2 à 4 : Synthèse de tertibutyl éthers de glycérol

5 Du glycérol obtenu selon l'Exemple 1 est introduit sous sa forme brute - c'est-à-dire sans purification ni traitement additionnel - dans un réacteur autoclave équipé d'un système d'agitation et d'un système d'introduction de gaz contenant  
10 un catalyseur constitué d'une résine échangeuse d'ion de type acide, la résine Amberlyst 15®. Le milieu est porté sous agitation à une température de 50 °C, puis on introduit dans le réacteur une quantité contrôlée d'isobutène. la température est maintenue entre 50 °C et 90 °C pendant 3 heures. Après retour à la température ambiante, l'excès d'isobutène est chassé, le catalyseur est séparé  
15 par filtration et les éventuels composés volatils susceptibles d'être présents sont éliminés par évaporation. On obtient un liquide incolore, qui est un mélange de tertibutyl éthers de glycérol.

Tableau 1

Ex.	Réaction d'éthérification		Produits obtenus			
			Composition moyenne			Solubilité du mélange biodiesel/éthers 80/20
	Isobutène/ glycérol (moles/mole)	Amberlyst 15/ glycérol (g/kg)	mono- t-Bu éthers (%)	di- t-Bu éthers (%)	tri- t-Bu éthers (%)	
2	2,05	5	39	50	8	oui
3	2,5	5	26	59	14	oui
4	2,8	5	20	63	16	oui

### Exemple 5

15 Dans un réacteur à lit fixe contenant 50 ml de résine Amberlyst 15® lavée et séchée, on introduit du glycérol obtenu selon l'Exemple 1 et de l'isobutène dans un rapport molaire 1/2,8 en maintenant un débit assurant un temps de séjour de 30 minutes à une température de 80 °C et sous une pression de 1 MPa.

20 A la sortie du réacteur, le cas échéant, on élimine par détente l'excès d'isobutène et, après évaporation d'éventuels oligomères de l'isobutène, on obtient un produit dont la composition est analogue à celle du mélange obtenu dans l'Exemple 4 (voir Tableau 1 ci-dessus).



**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de fabrication d'une composition utilisable comme carburant ou comme constituant de carburant à partir d'au moins un triglycéride formé entre au moins un acide gras et le glycérol, caractérisé en ce qu'il comprend :
  - 5 - au moins une étape de transestérification dans laquelle on fait réagir par catalyse hétérogène ledit triglycéride avec au moins un monoalcool primaire choisi parmi le méthanol et l'éthanol, pour donner, d'une part, au moins un ester méthylique et/ou éthylique du ou des acide(s) gras du (ou des) triglycéride(s) de départ et, d'autre part, du glycérol, ces produits étant
  - 10 exempts de sous-produits ; et
  - une étape d'éthérification dans laquelle on fait réagir le glycérol avec au moins un hydrocarbure oléfinique de 4 à 12 atomes de carbone.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, dans l'étape de transestérification, on opère par une catalyse en réacteur batch.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, dans l'étape de transestérification, on opère par une catalyse en continu en lit fixe.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur un aluminat de zinc de type spinelle répondant à la formule  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $x \text{ ZnO}$ ,  $y \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $x$  et  $y$  étant compris chacun entre 0 et 2.
- 20 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4 caractérisé en ce que
  - l'on introduit de l'huile végétale et du méthanol en courant ascendant dans un réacteur préchauffé à une température pouvant être comprise entre 170 et 250 °C à une pression de fonctionnement comprise entre 3 et 6 MPa, avec une VVH (volume d'huile/ volume de catalyseur/ heure) de 0,3/1 à 3/1
  - 25 et avec un rapport en poids alcool/huile variant de 2/1 à 0,1/1 ;
  - en sortie de ce réacteur, on effectue une détente de manière à éliminer au moins partiellement le méthanol en excès et le glycérol formé est éliminé par simple décantation statique ;
  - la conversion en esters méthyliques obtenue est comprise entre 85 et
  - 30 97 %.
6. Procédé selon la revendication 3 à 5 caractérisé en ce que l'on poursuit la réaction dans une seconde étape de catalyse réalisée dans les mêmes

conditions opératoires que dans la première étape de catalyse, de manière à atteindre une conversion en esters méthyliques de 97,5 à 99,5 %.

- 5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'étape d'éthérification est réalisée entre le glycérol issu de l'étape de transestérification et de l'isobutène, en présence d'un catalyseur acide et ce, sans traitement préalable du glycérol.
8. Utilisation comme carburant ou comme constituant de carburant de l'éther de glycérol obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.
- 10 9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit carburant est de type gazole, Biodiesel ou essence.
10. Utilisation d'une composition obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7 comme solvant, tensioactif ou co-tensioactif.
- 15 11. Utilisation comme carburant ou comme constituant de carburant de l'ester ou du mélange d'esters méthylique(s) et/ou éthylique(s) d'acide(s) gras obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.
12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que ledit carburant est de type gazole ou Biodiesel.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../1..(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		FB/BD
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0461918
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDÉ DE FABRICATION DE BIOCARBURANTS ; TRANSFORMATION DE TRIGLYCÉRIDES EN DEUX FAMILLES DE BIOCARBURANTS : MONOESTERS D'ACIDES GRAS ET ÉTHERS SOLUBLES DU GLYCÉROL		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b> Nom		HILLION
Prénoms		Gérard
Adresse	Rue	10 place du Cassan
	Code postal et ville	915220 HERBLAY
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b> Nom		DELFORT
Prénoms		Bruno
Adresse	Rue	15 rue Broca
	Code postal et ville	75015 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b> Nom		DURAND
Prénoms		Isabelle
Adresse	Rue	70 rue Cramail
	Code postal et ville	92500 RUEIL MALMAISON
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Le 23 février 2004 Jean-Paul NGUYEN Directeur Adjoint - Direction Propriété Industrielle		





